

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 788 770

⑫ N° d'enregistrement national : **99 00640**

⑮ Int Cl⁷ : C 07 C 311/08, A 61 K 7/13

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑲ Date de dépôt : 21.01.99.

⑳ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.07.00 Bulletin 00/30.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : VIDAL LAURENT et SAUNIER JEAN
BAPTISTE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ **NOUVEAUX 2-SULFONYLAMINOPHENOLS CATIONIQUES, LEUR UTILISATION A TITRE DE COUPLEUR
POUR LA TEINTURE D'OXYDATION, COMPOSITIONS LES COMPRENANT ET PROCÉDES DE TEINTURE.**

⑤⑦ L'invention a pour objet de nouveaux 2-sulfonylamino-
phénols cationiques de formule (I) comportant au moins un
groupement cationique Z de formule (II), leur utilisation à ti-
tre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kéra-
tiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines
telles que les cheveux, les compositions de teinture d'oxy-
dation les contenant en association avec au moins une base
d'oxydation, et les procédés de teinture d'oxydation les met-
tant en oeuvre.

FR 2 788 770 - A1



L'invention a pour objet de nouveaux 2-sulfonylaminophénols cationiques d formule (I) comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II), leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les compositions de teinture d'oxydation les contenant en association avec au moins une base d'oxydation, et les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, Int mpéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

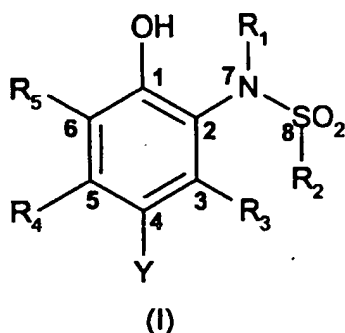
Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et
5 être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 Pour obtenir des nuances rouges, on utilise généralement , seul ou en mélange avec d'autres bases, et en association avec des coupleurs appropriés, du 4-aminophénol, et pour obtenir des nuances bleues, on fait habituellement appel à des paraphénylènediamines. L'utilisation de coupleurs dérivés de
15 paraphénylènediamines, en association avec des dérivés de paraphénylènediamines, conduit habituellement à des nuances bleues de solidité généralement médiocre.

Or la demanderesse vient maintenant de découvrir , de façon totalement inattendue et surprenante, que nouveaux 2-sulfonylaminophénols de formule (I)
20 définie ci-après comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II) définie ci-après, non seulement conviennent pour une utilisation comme coupleur, mais en outre qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements
25 que peuvent subir les fibres kératiniques.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux 2-sulfonylaminophénols de
30 formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 5 • R₁ représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons

10 doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical R₁ ne

15 comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;
- R₂ représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carboné

20 comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les

25 atomes carbon peuvent, indépendamment les uns des autres, être

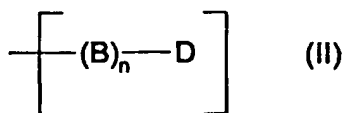
substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

- 5 • R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des

10 groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni

15 de radicaux diazo, nitro et nitroso ; et étant entendu que R_5 ne peut représenter un radical hydroxyle, thio ou amino ; et étant entendu que les radicaux R_3 , R_4 et R_5 ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison -NH-NH- ;
- 20 • Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement $-OR_6$, $-SR_6$ ou $-NH-SO_2R_6$ dans lesquels R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe : halogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, aminoalkyl en C_1-C_4 ; un radical phényle, éventuellement

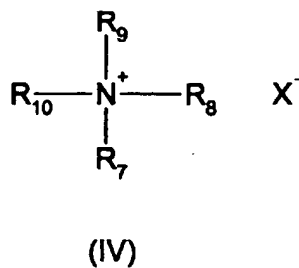
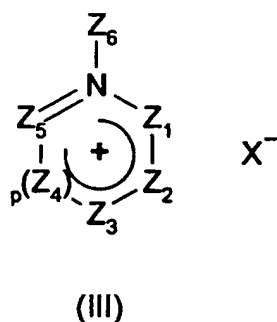
25 substitué par un ou deux radicaux choisis dans le groupe alkyl en C_1-C_4 , trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en C_1-C_4 , halogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, aminoalkyl en C_1-C_4 ; un radical benzyle ;
- 30 • Z représente un groupement cationique représenté par la formule (II) suivante :



dans laquelle :

- 5 - B représente un radical alkyle en C_1 - C_{15} , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et dont un ou plusieurs
- 10 atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical SO_2 ; et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs groupements Z ; à l'exclusion des liaisons peroxyde et des radicaux diazo, nitro et nitroso ;
- 15

- D est choisi parmi les groupements de formules (III) et (IV) suivantes :



20 dans lesquelles :

- le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D ;

- n et p peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1.

5

- lorsque $n=0$, alors le groupement (IV) peut être relié au composé de formule (I) directement par l'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R_{10} .

10

- Z_1 , Z_2 , Z_3 , et Z_4 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ;

15

- Z_5 représente un atome d'azote ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical R_{11} ;

20

- Z_6 peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical R_{11} ; étant entendu que Z_6 est différent d'un atome d'hydrogène ;

les radicaux Z_1 ou Z_5 peuvent, en outre, former avec Z_6 un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ;

25

- R_{11} représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre,

30

ou par un groupe SO_2 , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

5

deux des radicaux adjacents Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 et Z_5 peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par :

10

- un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} identiques ou différents,
- un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ;
- un atome d'oxygène ;
- un atome de soufre ;

15

- R_7 , R_8 , R_9 , et R_{10} , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical R_{11} ;

20

les radicaux R_7 , R_8 et R_9 peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par :

25

- un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} identiques ou différents,
- un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ;
- un atome d'oxygène ;
- un atome de soufre ;

30

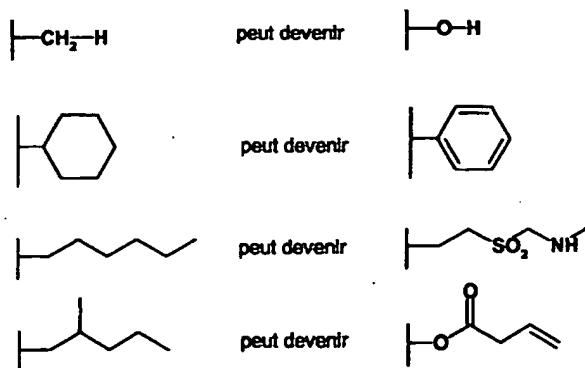
- X^- représente un anion organique ou minéral et est de préférence choisi dans le groupe constitué par un groupement halogénure tel que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogènesulfate ; un alkyl(C_1 - C_6)sulfate tel que par exemple un

méthylsulfate ou un éthylsulfate; un acétate ; un tartrate ; un oxalat ; un alkyl(C₁-C₆)sulfonate tel qu méthylsulfonate ; un arylsulfonate substitué ou non substitué par un radical alkyl en C₁-C₄ tel que 4-toluylsulfonate ;

- 5 étant entendu qu'au moins un des groupements R₁ à R₅ représente un groupement Z.

Comme indiqué précédemment, la composition de teinture d'oxydation contenant le ou les composés de formule (I) conforme à l'invention permet
 10 d'obtenir des colorations puissantes dans des nuances allant du rouge au bleu et présentant de plus une ténacité remarquable aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des intempéries, des lavages, de
 15 l'ondulation permanente et de la transpiration.

Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué que un ou plusieurs des atomes de carbone du ou des radicaux R₁ à R₈ peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO₂, et/ou que lesdits
 20 radicaux R₁ à R₈ peuvent contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



Selon l'invention, R, d' signe de préférence un atome d'hydrogène, un radical Z ; un groupement A₁, A₂, A₃, A₄ ou A₅, tels que définis ci-après,

Selon l'invention, on entend par groupement A₁ un radical alkyle en C₁-C₈,
5 linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement A₂, un groupement A₄, un groupement A₅, être substitué ou non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements N-alkyl(C₁-C₃)amino, N-alkyl(C₁-C₃)-N-alkyl(C₁-C₃)amino,
10 alkoxy(C₁-C₆), oxo, alkoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy, sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro.

On entend par groupement A₂, un groupement aromatique de type phényle ou
15 naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle, et cyano.

20 On entend par groupement A₃ des groupements hétéroaromatiques choisis parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazolotriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle,
25 benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, substitués éventuellement par 1 à 3 radicaux définis par alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C₁-C₄, carboxy, alkoxycarbonyle, halogène, amido, amino, hydroxy.

On entend par groupement A_4 , un cycloalkyle en C_3-C_7 , un radical norbornanyle, portant éventuellement une double liaison et éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux définis par alkyle en C_1-C_4 linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C_1-C_4 , carboxy, alkoxy-carbonyl, halogène, amido, amino, hydroxy.

5

On entend par groupement A_5 un hétérocycle défini par dihydrofuranyl, tétrahydrofuranyl, butyrolactone-yl, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophène-one-yl, iminothiolane, dihydropyrrolyl, pyrrolidinyle, pyrrolidine-one-yl, imidazolidinone-yl, imidazolidinethione-yl, oxazolidinyle, oxazolidinone-yl, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazolone-yl, mercaptothiazolinyle, pyrazolidinone-yl, iminothiolane, dioxolanyl, pentalactone, dioxanyl, dihydropyridinyle, pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyl, pyrimi(di)nyl, pyrazinyle, pipérazinyle, et azépinyl.

15

Parmi ces substituants, R_1 représente de préférence un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylendioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl ; un groupement 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle, ou 2-éthoxyéthyle.

25 De façon encore plus préférentielle, R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Selon l'invention, R_2 désigne de préférence un atome d'hydrogène, un groupement amino ; un groupement Z ; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 tels que définis précédemment, éventuellement séparés du soufre (en position 8) de

30

la fonction sulfonamide du composé de formule (I) par un groupement -NH, ou -Nalkyl(C₁-C₃)-.

Parmi ces substituants, R₂ désigne de préférence un groupement Z ; un radical
5 choisi dans le groupe (G1) constitué par un radical méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, éthoxy, amino et diméthylamino.

De façon encore plus préférentielle, R₂ représente un radical méthyle, éthyle ou
10 diméthylamino ; ou un groupement -D₁, -E-D₁, -NH-E-D₁, dans lequel -E- représente un bras -(CH₂)_q-, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D₁ représente un groupement D' choisi parmi les groupements
3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl,
1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-2-yl,
15 N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-3-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)
pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl,
pyridin-1-yl, trialkyl(C₁-C₄)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et
1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

20 Selon l'invention, R₃ et R₄, identiques ou différents, désignent de préférence un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement hydroxyle ou amino ; un groupement Z ; un groupement A₁, A₄, ou A₅ tels que définis précédemment ; un groupement A₁, A₂, A₃, A₄ ou A₅ tels que définis précédemment et séparés du noyau phénolique de la formule (I) par un atome d'oxygène ou par un
25 groupement -NH-, -Nalkyl(C₁-C₃)-, -O(CO)-, -NH(CO)-, -Nalkyl(C₁-C₃)CO-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)Nalkyl(C₁-C₃)-, -NH(CO)O-, -NHSO₂-, -NHSO₂NH-, ou -NHSO₂Nalkyl(C₁-C₃)-.

Parmi ces substituants, R₃ représente de préférence un atome d'hydrogène ou
30 d chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, hydroxyméthyl , méthoxyméthyl , 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyl ; un

radical hydroxy, méthoxy, acétoxy; un radical amino, méthylamino, 2-hydroxyéthylamino; un groupement $-NH(CO)R_{12}$ dans lequel R_{12} représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butenyle; phényle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxybenzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle; tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl, thiophène-2-yl, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-3-yl, benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl, 5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yl, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, indole-3-ylcarboxyl, pyridinyl, chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl, piperazin-2-yl, quinoxal-2-yl; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyl, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyl,

éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle,
 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane ;
 méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy,
 hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy,
 5 chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy,
 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy,
 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy ; amino, méthylamino,
 éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino,
 allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino,
 10 phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino,
 chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino,
 méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino,
 benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et
 4-morpholinyle ; ou un groupement $\text{-NH}\text{SO}_2\text{R}_{13}$, dans lequel R_{13} représente un
 15 des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle, R_3 représente un atome d'hydrogène ; un
 groupement -O-E-D_2 , -NH-E-D_2 , $\text{-CH}_2\text{O-E-D}_2$, $\text{-CH}_2\text{NH-E-D}_2$,
 $\text{-CH}_2\text{NH(CO)-D}_2$, -NH(CO)-D_2 , -NH(CO)-E-D_2 , -NH(CO)O-E-D_2 ,
 20 -NH(CO)NH-E-D_2 , ou $\text{-NH(SO}_2\text{)-E-D}_2$, dans lesquels -E- a la même
 signification que celle indiquée ci-dessus et D_2 représente un groupement D' tel
 que défini précédemment ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle,
 hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un groupement -NH(CO)R_{14} dans
 lequel R_{14} est choisi dans le groupe (G3) constitué par les radicaux méthyle,
 25 éthyle, propyle, allyle, phenyle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl,
 pyridinyle, piperazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle,
 méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl,
 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy,
 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino,
 30 pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et 4-morpholinyle ; ou un

groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

Parmi ces substituants, R_4 représente de préférence un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle, ou méthylaminométhyle ; un groupement hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino ; un groupement $-NH(CO)R_{15}$ dans lequel R_{15} représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini ci-dessus ; ou un groupement $-NHSO_2R_{16}$ dans lequel R_{16} représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle, R_4 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement $-O-E-D_3$, $-NH-E-D_3$, $-CH_2O-E-D_3$, $-CH_2NH-E-D_3$, $-CH_2NH(CO)-D_3$, $-NH(CO)-D_3$, $-NH(CO)-E-D_3$, $-NH(CO)O-E-D_3$, $-NH(CO)NH-E-D_3$, $-NH(SO_2)-E-D_3$, dans lesquels -E- a la même signification que celle indiquée ci-dessus, et D_3 représente un groupement D' tel que défini ci-dessus ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un groupement $-NH(CO)R_{17}$ dans lequel R_{17} représente un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini ci-dessus ; ou un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

Selon l'invention, R_5 est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupement Z ; un groupement A_1 , A_4 , ou A_5 tels que définis précédemment ; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 tels que définis précédemment et séparés du noyau phénolique des composés de formule (I) par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement $-NH-$, $-Nalkyl(C_1-C_3)-$, $-NH(CO)-$, $-Nalkyl(C_1-C_3)(CO)-$, $-NH[C=NH]-$, $-NH(CO)NH-$, $-NH(CO)Nalkyl(C_1-C_3)-$, ou $-NH(CO)O-$.

Parmi ces substituants, R_5 représente de préférence un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement Z ; un radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, méthoxy, acétoxy, ou méthylamino ; un
 5 groupement $-NH(CO)R_{18}$ dans lequel R_{18} représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini ci-dessus ; ou un groupement $-NHSO_2R_{19}$ dans lequel R_{19} représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle, R_5 représente un atome d'hydrogène, de
 10 chlore, ou de fluor ; un groupement $-O-E-D_4$, $-NH-E-D_4$, $-CH_2O-E-D_4$, $-CH_2NH-E-D_4$, $-CH_2NH(CO)-D_4$, $-NH(CO)-D_4$, $-NH(CO)-E-D_4$, $-NH(CO)O-E-D_4$, $-NH(CO)NH-E-D_4$, $-NH(SO_2)-E-D_4$, dans lequel $-E-$ a la même signification que celle indiquée ci-dessus, et D_4 représente un groupement D' tel que défini ci-dessus ; un groupement méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, méthoxy,
 15 méthylamino ; un groupement $-NH(CO)R_{20}$ dans lequel R_{20} représente un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini ci-dessus ; ou un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

Selon l'invention, Y est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène, de
 20 chlore, de fluor ou de brome ; un groupement méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, ou phénoxy ; ou un groupement $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-OCH_2CH_2N(CH_3)_2$, $-OCH_2(CO)OH$, $-OCH_2(CO)OCH_3$, $-OCH_2(CO)OC_2H_5$, $-SCH_2CH_2CO_2H$, ou $-NHSO_2CH_3$.

25 De façon encore plus préférentielle, Y est choisi parmi un atome d'hydrogène, ou de chlore ; un groupement méthoxy, $-OCH_2(CO)OH$, ou $-OCH_2(CO)OCH_3$.

Parmi les groupements D, on peut citer à titre d'exemple les groupements
 30 imidazolinium, thiazolinium, oxazolinium, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium, 1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, ixothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazoltriazolinium,

pyrazoloimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium,
 pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium,
 benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium,
 indolidinium, Isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quinolinium,
 5 tétrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-
 alkyl(C₁-C₄)ammonium, polyhydroxytétra-alkyl(C₁-C₄)ammonium,
 dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium,
 dialkylthiomorpholinium, dialkylpipérazinium, azépinium, et
 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.

10

De façon encore plus préférentielle, D représente un groupement
 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)imidazolidinium-1-yl,
 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-2-yl,
 N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-3-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)
 15 pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl,
 pyridin-1-yl, trialkyl(C₁-C₄)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl, ou
 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

Parmi les composés de formule (I), on préfère particulièrement ceux dans
 20 lesquels :

- i) - R₁ représente un atome d'hydrogène ;
- R₂ représente un groupement -D₁, -E-D₁, ou -NH-E-D₁, tels que définis ci-dessus ; un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;
- 25 - R₃ représente un radical hydroxy, amino, ou méthylamino ; un groupement -NH(CO)R₂₁, dans lesquels R₂₁ représente un radical choisi dans le groupe (G4) constitué par les radicaux méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyne ; méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, et diméthylaminosulfonylamino ; un groupement
- 30 -O-E-D₂, -NH-E-D₂, -NH(CO)-D₂, -NH(CO)-E-D₂, -NH(CO)O-E-D₂, -NH(CO)NH-E-D₂, ou -NH(SO₂)-E-D₂ tels que définis ci-dessus ;

- R_4 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthyle ;
 - R_5 représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un groupement méthyle ;
 - 5 - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthoxy, ou $-OCH_2(CO)OCH_3$; étant entendu qu'au moins un des groupements R_2 et R_3 contient un groupement Z ;
- ii) - R_1 représente un atome d'hydrogène ;
- 10 - R_2 représente un groupement $-D_1$, $-E-D_1$, $-NH-E-D_1$, tels que définis ci-dessus ; ou un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;
 - R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
 - R_4 représente un groupement hydroxy, amino, méthylamino, ou $-NH(CO)R_{22}$ dans lesquels R_{22} représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; ou un groupement
 - 15 $-O-E-D_3$, $-NH-E-D_3$, $-NH(CO)-D_3$, $-NH(CO)-E-D_3$, $-NH(CO)O-E-D_3$, $-NH(CO)NH-E-D_3$, ou $-NH(SO_2)-E_3-D_3$, tels que définis ci-dessus ;
 - R_5 représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, ou un groupement méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
 - 20 - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou $-OCH_2(CO)OCH_3$; étant entendu qu'au moins un des groupements R_2 et R_4 contient un groupement Z ;
- iii) - R_1 représente un atome d'hydrogène ;
- 25 - R_2 représente un groupement $-D_1$, $-E-D_1$, $-NH-E-D_1$, tels que définis ci-dessus ; ou un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;
 - R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
 - R_4 représente un atome d'hydrogène ou de chlore, un radical méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
 - 30

- R_5 représente un groupement méthylamino, ou $-NH(CO)R_{23}$ dans lequel R_{23} représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; ou un groupement $-O-E-D_4$, $-NH-E-D_4$, $-NH(CO)-D_4$, $-NH(CO)-E-D_4$, $-NH(CO)O-E-D_4$, $-NH(CO)NH-E-D_4$, ou $-NH(SO_2)-E-D_4$, tels que définis ci-dessus ;
- Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthoxy, ou $-OCH_2(CO)OCH_3$; étant entendu qu'au moins un des groupements R_2 et R_5 contient un groupement Z ;

10

iv)- R_1 représente un atome d'hydrogène ;

- R_2 représente un groupement $-D_1$, $-E-D_1$, $-NH-E-D_1$, tels que définis précédemment ;
- R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R_4 représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un radical méthyle ;
- R_5 représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un radical méthyle ;
- Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou $-OCH_2(CO)OCH_3$.

20

Les composés de formule (I) conforme à l'invention peuvent être préparés selon des méthodes bien connues de l'état de la technique et décrites par exemple dans les demandes de brevet ou brevets JP59046645, JP 59039859, JP02072150, JP62108859, DE4238233, EP567172, DE2906526, DE2156480.

25

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

30

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention et au moins une base d'oxydation

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale conforme à l'invention n'est pas critique. Elles sont de préférence choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine,

la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs
5 sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,
10 la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la
20 N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl
30 aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

10 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 15 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la
- 20 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino
- 25 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-
- 30 a]-pyrimidine-3,7-diamin , la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin -3,7-diamine, et

leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés
5 décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet
WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le
4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino
1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le
4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl
10 pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino
3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino
1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl
pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl
3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole,
15 le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino
3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl
pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le
3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino
1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino
20 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, les compositions tinctoriales renfermant une ou plusieurs
paraphénylènediamines et/ou une ou plusieurs bases d'oxydation
hétérocycliques sont particulièrement préférées.

25

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en
poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus
préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

30 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en
plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs

additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en

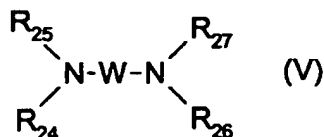
C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₂₄, R₂₅, R₂₆ et R₂₇,

Identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyl en C₁-C₆.

5 Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture
10 des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des
15 parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

20 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

25

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

30

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

5

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

10

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

20

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

25

L pH de la composition oxydant renfermant l'agent oxydant t l que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH d la

30

composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis
5 précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

10

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

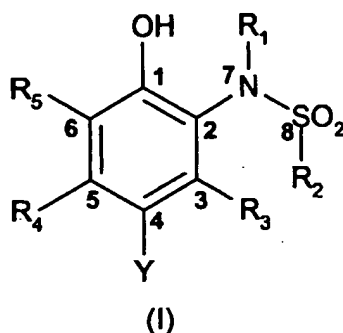
15

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la
20 composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

25

REVENDEICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical R_1 ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

20

- R_2 représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical R_2 ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

25

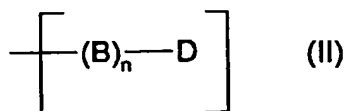
conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

• R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ; et étant entendu que R_5 ne peut représenter un radical hydroxyle, thio ou amino ; et étant entendu que les radicaux R_3 , R_4 et R_5 ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison $-\text{NH}-\text{NH}-$;

• Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement $-\text{OR}_6$, $-\text{SR}_6$ ou $-\text{NH}-\text{SO}_2\text{R}_6$ dans lesquels R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe : halogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, aminoalkyl en C_1-C_4 ; un radical phényle, éventuellement substitué par un ou deux radicaux choisis dans le group alkyl en C_1-C_4 ,

trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en C₁-C₄, halogène, hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino, aminoalkyl en C₁-C₄ ; un radical benzyle ;

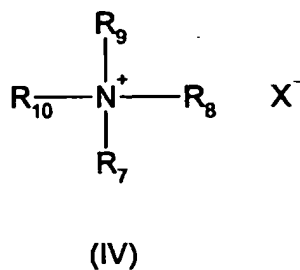
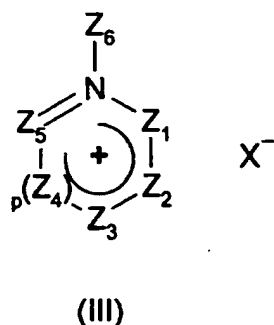
- 5 • Z représente un groupement cationique représenté par la formule (II) suivante:



dans laquelle :

- 10 - B représente un radical alkyle en C₁-C₁₅, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et dont un ou plusieurs
- 15 atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical SO₂ ; et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs groupements Z ; à l'exclusion des liaisons peroxyde et des radicaux diazo,
- 20 nitro et nitroso ;

- D est choisi parmi les groupements de formules (III) et (IV) suivantes :



dans lesquelles :

- 5 - le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D ;
- n et p peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1.
- 10 - lorsque n=0, alors le groupement (IV) peut être relié au composé de formule (I) directement par l'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R₁₀.
- 15 - Z₁, Z₂, Z₃, et Z₄, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R₁₁ ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R₁₁, identiques ou différents ;
- 20 - Z₅ représente un atome d'azote ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical R₁₁ ;
- Z₆ peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical R₁₁ ; étant entendu que Z₆ est différent d'un atome d'hydrogène ;

les radicaux Z_1 ou Z_5 peuvent, en outre, former avec Z_6 un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ;

- 5 - R_{11} représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone
10 peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre, ou par un groupe SO_2 , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

15

deux des radicaux adjacents Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 et Z_5 peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par :

- un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux
20 radicaux R_{11} , identiques ou différents,
- un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ;
- un atome d'oxygène ;
- un atome de soufre ;

- 25 - R_7 , R_8 , R_9 , et R_{10} , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical R_{11} ;

les radicaux R_7 , R_8 et R_9 peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs
30 cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par :

- un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} identiques ou différents,
- un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ;
- un atome d'oxygène ;
- 5 - un atome de soufre ;

- X^- représente un anion organique ou minéral ;

10 étant entendu qu'au moins un des groupements R_1 à R_5 représente un groupement Z.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que R_1 désigne un atome d'hydrogène, un radical Z ; ou un groupement A_1 constitué par un radical alkyle en C_1 - C_8 , linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons

15 ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement A_2 , A_4 , ou A_5 tels que définis ci-après, être substitué ou non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements N-alkyl(C_1 - C_3)amino, N-alkyl(C_1 - C_3)-N-alkyl(C_1 - C_3)amino, alkoxy(C_1 - C_6), oxo, alcoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy,

20 sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro : A_2 constitué par un groupement aromatique de type phényle ou naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle,

25 isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle, et cyano ; A_3 constitué par des groupements hétéroaromatiques choisis parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazolotriazolyle,

30 pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, b nzoimidazolyle, benzoxazolyle, b nzothiazolyle, indolyle,

indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, substitués éventuellement par 1 à 3 radicaux définis par alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C₁-C₄, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino, hydroxy ; A₄ 5 constitué par un cycloalkyle en C₃-C₇, un radical norbornanyle, portant éventuellement une double liaison et éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux définis par alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié, (poly)hydroxyalkyle en C₁-C₄, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino, hydroxy ; ou A₅ constitué par un hétérocycle défini par dihydrofuranyle, tétrahydrofuranyle, 10 butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidin-one-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinthione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-one-yle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle, iminothiolane, dioxolanyle, 15 pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle, plpéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyl, pyrazinyle, pipérazinyle, et azépiny.

3. Composés selon la revendication 2, caractérisés par le fait que R₁ représente de préférence un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, 20 allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl ; un 25 groupement 2-hydroxéthyle, 2-méthoxyéthyle, ou 2-éthoxyéthyle.

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement amino ; un groupement Z ; un groupement A₁, A₂, A₃, A₄ ou A₅ tels que définis à 30 la revendication 2, éventuellement séparés du soufre (en position 8) de la

fonction sulfonamide du composé de formule (I) par un groupement -NH, ou -Nalkyl(C₁-C₃)-.

5 5. Composés selon la revendication 4, caractérisés par le fait que R₂ désigne un groupement Z ; un radical choisi dans le groupe (G1) constitué par un radical méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, éthoxy, amino et diméthylamino.

6. Composés selon la revendication 5, caractérisés par le fait que R₂ représente
10 un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ; ou un groupement -D₁, -E-D₁, -NH-E-D₁, dans lequel -E- représente un bras -(CH₂)_q, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D₁ représente un groupement D' choisi parmi les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-2-yl,
15 N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-3-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl, pyridin-1-yl, trialkyl(C₁-C₄)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

20 7. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que R₃ et R₄, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement hydroxyle ou amino ; un groupement Z ; un groupement A₁, A₄, ou A₅ tels que définis à la revendication 2 ; un groupement A₁, A₂, A₃, A₄ ou A₅ tels que définis à la revendication 2 et
25 séparés du noyau phénolique de la formule (I) par un atome d'oxygène ou par un groupement -NH-, -Nalkyl(C₁-C₃)-, -O(CO)-, -NH(CO)-, -Nalkyl(C₁-C₃)CO-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)Nalkyl(C₁-C₃)-, -NH(CO)O-, -NHSO₂-, -NHSO₂NH-, ou -NHSO₂Nalkyl(C₁-C₃)-.

30 8. Composés selon la revendication 7, caractérisés par le fait que R₃ représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle,

hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle ; un radical hydroxy, méthoxy, acétoxy ; un radical amino, méthylamino, 2-hydroxyéthylamino ; un groupement -NH(CO)R_{12} dans lequel R_{12} représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) constitué par les

5 radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle ; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butenyle ; phenyle, méthylphényle, diméthylphényle,

10 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-

15 1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxybenzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle ; tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl, thiophène-2-yl, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-

20 3-yl, benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl, 5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yl, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, indole-3-ylcarboxyl, pyridinyl, chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl,

25 piperazin-2-yl, quinoxal-2-yl ; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle,

30 phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle,

2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane ; méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy, 5 hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy ; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino, 10 allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino, chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-pyrolidinyle, et 15 4-morpholinyle ; ou un groupement $\text{-NHSO}_2\text{R}_{13}$, dans lequel R_{13} représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

9. Composés selon la revendication 8, caractérisés par le fait que R_3 représente un atome d'hydrogène ; un groupement -O-E-D_2 , -NH-E-D_2 , $\text{-CH}_2\text{O-E-D}_2$, 20 $\text{-CH}_2\text{NH-E-D}_2$, $\text{-CH}_2\text{NH(CO)-D}_2$, -NH(CO)-D_2 , -NH(CO)-E-D_2 , -NH(CO)O-E-D_2 , -NH(CO)NH-E-D_2 , ou $\text{-NH(SO}_2\text{)-E-D}_2$, dans lesquels -E- a la même signification que celle indiquée à la revendication 6 et D_2 représente un groupement D' tel que défini à la revendication 6 ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un 25 groupement -NH(CO)R_{14} dans lequel R_{14} est choisi dans le groupe (G3) constitué par les radicaux méthyle, éthyle, propyle, allyle, phényle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, pyridinyle, piperazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle, méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl, 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, 30 propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrolidinyle, et

4-morpholinyle ; ou un groupement méthane sulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

10. Composés selon la revendication 7, caractérisés par le fait que R_4 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle, ou méthylaminométhyle ; un groupement hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino ; un groupement $-NH(CO)R_{15}$ dans lequel R_{15} représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) tel que défini à la revendication 8 ; ou un groupement $-NHSO_2R_{16}$ dans lequel R_{16} représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5.

11. Composés selon la revendication 10, caractérisés par le fait que R_4 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement $-O-E-D_3$, $-NH-E-D_3$, $-CH_2O-E-D_3$, $-CH_2NH-E-D_3$, $-CH_2NH(CO)-D_3$, $-NH(CO)-D_3$, $-NH(CO)-E-D_3$, $-NH(CO)O-E-D_3$, $-NH(CO)NH-E-D_3$, $-NH(SO_2)-E-D_3$, dans lesquels -E- a la même signification que celle indiquée à la revendication 6, et D_3 représente un groupement D' tel que défini à la revendication 6 ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un groupement $-NH(CO)R_{17}$ dans lequel R_{17} représente un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini à la revendication 9 ; ou un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino.

12. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que R_5 est choisi parmi un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupement Z ; un groupement A_1 , A_4 , ou A_5 tels que définis à la revendication 2 ; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 tels que définis à la revendication 2 et séparés du noyau phénolique des composés de formule (I) par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement $-NH-$, $-Nalkyl(C_1-C_3)-$,

-NH(CO)-, -Nalkyl(C₁-C₃)(CO)-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-,
-NH(CO)Nalkyl(C₁-C₃)-, ou -NH(CO)O-.

13. Composés selon la revendication 12, caractérisés par le fait que représente
5 un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement Z ; un
radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle,
1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, méthoxy, acétoxy, ou
méthylamino ; un groupement -NH(CO)R₁₈ dans lequel R₁₈ représente un des
radicaux listés dans le groupe (G2) défini à la revendication 8 ; ou un
10 groupement -NHSO₂R₁₉ dans lequel R₁₉ représente un des radicaux listés dans
le groupe (G1) défini à la revendication 5.

14. Composés selon la revendication 13, caractérisés par le fait que R₅
représente un atome d'hydrogène, de chlore, ou de fluor ; un groupement
15 -O-E-D₄, -NH-E-D₄, -CH₂O-E-D₄, -CH₂NH-E-D₄, -CH₂NH(CO)-D₄,
-NH(CO)-D₄, -NH(CO)-E-D₄, -NH(CO)O-E-D₄, -NH(CO)NH-E-D₄,
-NH(SO₂)-E-D₄, dans lequel -E- a la même signification que celle indiquée à
la revendication 6, et D₄ représente un groupement D' tel que défini à la
revendication 6 ; un groupement méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle,
20 méthoxy, méthylamino ; un groupement -NH(CO)R₂₀ dans lequel R₂₀ représente
un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini à la revendication 9 ; ou un
groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou
diméthylaminosulfonylamino.

25 15. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisés par le fait que Y est choisi parmi un atome d'hydrogène, de chlore,
de fluor ou de brome ; un groupement méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, ou
phénoxy ; ou un groupement -OCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂CH₂OCH₃,
-OCH₂CH₂N(CH₃)₂, -OCH₂(CO)OH, -OCH₂(CO)OCH₃, -OCH₂(CO)OC₂H₅,
30 -SCH₂CH₂CO₂H, ou -NHSO₂CH₃.

16. Composés selon l'un quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que D est choisi parmi les groupements imidazolinium, thiazolinium, oxazolinum, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium, 1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, ixothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazolotriazolinium, pyrazolimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quolinium, tétrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-alkyl(C₁-C₄)ammonium, polyhydroxyltétra-alkyl(C₁-C₄)ammonium, dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium, dialkylthiomorpholinium, dialkylpipérazinium, azépinium, et 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.

17. Composés selon la revendication 16, caractérisés par le fait que D représente un groupement 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-2-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-3-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridin-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridin-4-yl, pyridin-1-yl, trialkyl(C₁-C₄)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl, ou 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

18. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi ceux dans lesquels :

25

i) - R₁ représente un atome d'hydrogène ;

- R₂ représente un groupement -D₁, -E-D₁, ou -NH-E-D₁, tels que définis ci-dessus ; un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;

- R₃ représente un radical hydroxy, amino, ou méthylamino ; un groupement -NH(CO)R₂₁, dans lesquels R₂₁ représente un radical choisi dans le groupe (G4) constitué par les radicaux méthyl, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle,

30

- méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrolidinyle ; méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, t diméthylaminosulfonylamino ; un groupement -O-E-D₂, -NH-E-D₂, -NH(CO)-D₂, -NH(CO)-E-D₂, -NH(CO)O-E-D₂, -NH(CO)NH-E-D₂, ou -NH(SO₂)-E-D₂ tels que définis ci-dessus ;
- 5 - R₄ représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthyle ;
- R₅ représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un groupement méthyle ;
- Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement
- 10 méthoxy, ou -OCH₂(CO)OCH₃ ; étant entendu qu'au moins un des groupements R₂ et R₃ contient un groupement Z ;
- ii) - R₁ représente un atome d'hydrogène ;
- R₂ représente un groupement -D₁, -E-D₁, -NH-E-D₁, tels que définis ci-
- 15 dessus ; ou un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R₄ représente un groupement hydroxy, amino, méthylamino, ou -NH(CO)R₂₂ dans lesquels R₂₂ représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; un groupement méthanesulfonylamino,
- 20 éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; ou un groupement -O-E-D₃, -NH-E-D₃, -NH(CO)-D₃, -NH(CO)-E-D₃, -NH(CO)O-E-D₃, -NH(CO)NH-E-D₃, ou -NH(SO₂)-E₃-D₃, tels que définis ci-dessus ;
- R₅ représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor, ou un groupement méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
- 25 - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou -OCH₂(CO)OCH₃ ; étant entendu qu'au moins un des groupements R₂ et R₄ contient un groupement Z ;
- iii) - R₁ représente un atome d'hydrogène ;
- 30 - R₂ représente un groupement -D₁, -E-D₁, -NH-E-D₁, tels que définis ci-dessus ; ou un radical méthyl, éthyle ou diméthylamino ;

- R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R_4 représente un atome d'hydrogène ou de chlore, un radical méthyle, méthoxy, ou méthylamino ;
- R_5 représente un groupement méthylamino, ou $-NH(CO)R_{23}$ dans lequel
- 5 R_{23} représente un des radicaux listés dans le groupe (G4) défini ci-dessus ; un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino, ou diméthylaminosulfonylamino ; ou un groupement $-O-E-D_4$, $-NH-E-D_4$, $-NH(CO)-D_4$, $-NH(CO)-E-D_4$, $-NH(CO)O-E-D_4$, $-NH(CO)NH-E-D_4$, ou $-NH(SO_2)-E-D_4$, tels que définis ci-dessus ;
- 10 - Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthoxy, ou $-OCH_2(CO)OCH_3$; étant entendu qu'au moins un des groupements R_2 et R_5 contient un groupement Z ;

iv)- R_1 représente un atome d'hydrogène ;

- 15 - R_2 représente un groupement $-D_1$, $-E-D_1$, $-NH-E-D_1$, tels que définis précédemment ;
- R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R_4 représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un radical méthyle ;
- R_5 représente un atome d'hydrogène, de chlore ou de fluor ; ou un radical
- 20 méthyle ;
- Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore, ou un groupement méthoxy, ou $-OCH_2(CO)OCH_3$.

19. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes,

25 caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

20. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque

30 des revendications 1 à 19, à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

21. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation, et
- 5 - au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 19.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide
10 représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

23. Composition selon la revendication 21 ou 22, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les
15 bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005
20 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, caractérisée par le fait qu'elle renferme en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les
25 métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide, et/ou un ou plusieurs colorants directs.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le ou les
30 coupleurs additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5

28. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 21 à 27, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté
10 juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé par le fait que l'agent oxydant
15 est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, et les enzymes.

30. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition
20 tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 21 à 27 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 569509
FR 9900640

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR 2 541 999 A (BRISTOL-MYERS CO) 7 septembre 1984 (1984-09-07) * page 12, schéma A et page 27, lignes 28-34 *	1-10, 12-15
A	FR 2 196 997 A (HENKEL & CIE GMBH) 22 mars 1974 (1974-03-22) * le document en entier *	1, 19-29
A	US 4 975 092 A (A.C. CHAN ET AL) 4 décembre 1990 (1990-12-04) * le document en entier *	1, 19-29
A,D	FR 2 586 913 A (L'OREAL) 13 mars 1987 (1987-03-13) * revendications *	30
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche 12 janvier 2000		Examineur Van Amsterdam, L
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		